

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-45642

(43)公開日 平成10年(1998)2月17日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 25/24		7106-4H	C 0 7 C 25/24	
43/225		7419-4H	43/225	C
255/50		9357-4H	255/50	
C 0 9 K 19/18			C 0 9 K 19/18	
// G 0 2 F 1/13	5 0 0		G 0 2 F 1/13	5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平8-204708

(22)出願日 平成8年(1996)8月2日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 大澤 政志

埼玉県北足立郡伊奈町大字小針内宿1897番地

(72)発明者 竹原 貞夫

千葉県佐倉市春路2-23-16

(72)発明者 高津 晴義

東京都東大和市仲原3-6-27

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

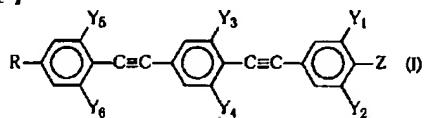
(54)【発明の名称】 誘電率異方性の極めて大きい液晶性化合物

(57)【要約】

【課題】 大きな $\Delta n$ 、 $\Delta \epsilon$ を有する新規液晶性化合物及び大きな $\Delta n$ 、低い $V_{th}$ を有する液晶組成物を提供する。

【解決手段】

【化1】

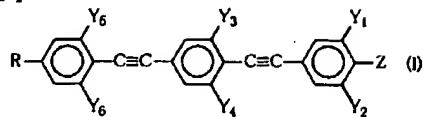


(R: C数1~10のアルキル基、Y<sub>1</sub>~Y<sub>6</sub>: それぞれ独立的にH原子、F原子、但し少なくとも4個はF原子、Z: E、C<sub>1</sub>、OCF<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>F<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>、CN、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>のアルキル基、アルコキシル基)で表される化合物及びこれを含有する液晶組成物。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 一般式(I)

## 【化1】



(式中、Rは炭素原子数1～10のアルキル基を表し、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>及びY<sub>5</sub>はそれぞれ独立的に水素原子またはフッ素原子を表すが、少なくとも4個はフッ素原子を表し、Zはフッ素原子、塩素原子、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、炭素原子数1～10のアルキル基、アルコキシル基を表す。)で表される化合物。

【請求項2】 一般式(I)において、Zがフッ素原子あるいはトリフルオロメトキシ基であるところの請求項1記載の化合物。

【請求項3】 一般式(I)において、Zがフッ素原子であるところの請求項2記載の化合物。

【請求項4】 一般式(I)において、Rが炭素原子数2～5の直鎖状アルキル基であるところの請求項1、2又は3記載の化合物。

【請求項5】 請求項1記載の一般式(I)で表される化合物を含有する液晶組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気光学的液晶表示材料として有用で新規な、誘電率異方性の極めて大きな液晶性化合物及びこの新規液晶性化合物を含有する液晶組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】液晶表示素子は、時計、電卓をはじめとして、ワープロ、パーソナルコンピュータディスプレイ等、情報表示素子として用いられ、電子装置と人とのインターフェイスとして重要性を増している。

【0003】液晶を用いた表示方式は、電界効果(FEM)型、動的散乱(DSM)型及び熱効果(TEM)型の3つに大別される。これらの効果を利用し種々の表示方式が提案されているが、現在までのところ、実用化されているのは電界効果型を用いた表示方式である。また、電界効果型には、ねじれネマチック(TN)型、超ねじれネマチック(STN)型、ゲスト-ホスト(GH)型、電界制御複屈折(ECB)型、コレステリック-ネマチック相転移(CN-PT)型、表面安定化強誘電性液晶(SFLC)型等がある。この中で、現在主流となっているのはTN型及びSTN型である。このうち、STN型では、駆動方式の改良等により、ある程度までは表示容量の増加は可能となったが、近年の大表示容量及び表示品位の要求にたいしては、もはや限界となつた。そこで、表示画素ごとにしきい特性をもつ、2端

子非線形素子を用いたMIM(Metal Insulator Metal)方式、3端子能動素子を用いたTFT(Thin Film Transistor)方式等のアクティブマトリックス方式が実用化され、大容量化に向けて急速に発展している。

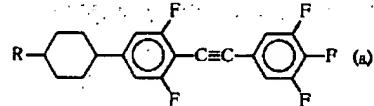
【0004】これらの液晶表示方式に用いられている液晶材料には、各々の表示方式の特徴に応じて種々の特性が要求されているが、駆動電圧が低いことと応答が高速であることは、共通して特に重要な要求特性である。

【0005】駆動電圧を低くするためには、しきい値電圧を低下させる誘電率異方性( $\Delta\epsilon$ )の大きな化合物が必要である。この $\Delta\epsilon$ を大きくするためには、末端極性基に加えて、さらに多数のフッ素原子等の極性基を同一方向に導入する必要がある。

【0006】応答時間の短縮は、液晶組成物の粘度を低くすることにより可能であるが、素子のセル厚を薄くすることによっても達成できる。ただし、セル厚(d)と屈折率異方性( $\Delta n$ )の積( $\Delta n \cdot d$ )は一定値に設定されているため、dを薄くするためには、 $\Delta n$ の大きな液晶材料が必要である。また、強い白濁性を要求されるポリマーフィルタ型液晶表示素子にも、 $\Delta n$ の大きな化合物が必要とされる。

【0007】現在、 $\Delta n$ が大きく且つ $\Delta\epsilon$ が大きい化合物としては、たとえばの式(a)のドラン誘導体が知られている。

【0008】



【0009】この式(a)の化合物は、 $\Delta n$ 及び $\Delta\epsilon$ が大きく、それを混合することにより組成物の $\Delta n$ を大きくさせ、しきい値電圧を低減させることができる。しかしながら、その程度は十分満足できるものではなかつた。

【0010】従って、その混合により、さらに効果的に $\Delta n$ 及び $\Delta\epsilon$ を大きくできる化合物が望まれていた。

【0011】

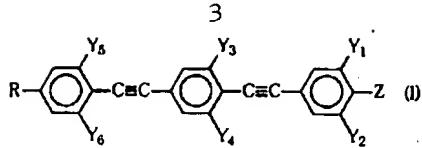
【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、大きな $\Delta n$ 及び $\Delta\epsilon$ を有する新規液晶性化合物、及びこの液晶性化合物を用いることにより、 $\Delta n$ が大きく、しきい値電圧の低い液晶組成物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために銳意検討した結果、一般式(I)

【0013】

【化3】



【0014】(式中、Rは炭素原子数1～10のアルキル基を表し、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>、Y<sub>5</sub>及びY<sub>6</sub>はそれぞれ独立的に水素原子またはフッ素原子を表すが、少なくとも4個はフッ素原子を表し、Zはフッ素原子、塩素原子、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、炭素原子数1～10のアルキル基、アルコキシル基を表す。)で表される化合物及びこれを含有する液晶組成物を前記課題の解決手段として見出した。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明の液晶性化合物の一例について説明する。一般式(I)において、Zは $\Delta\epsilon$ を大きく且つ汎用性をもたせるためにはフッ素原子、トリフルオロメトキシ基が好ましく、フッ素原子が特に好み。また、このときRは炭素原子数1から7の直鎖状アルキル基が好ましく、炭素原子数2から5の直鎖状アルキル基がさらに好み。更に、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>、Y<sub>5</sub>及びY<sub>6</sub>においては5個以上がフッ素原子であることが好み。

【0016】本発明に係わる一般式(I)で表される化合物は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0017】

【化4】

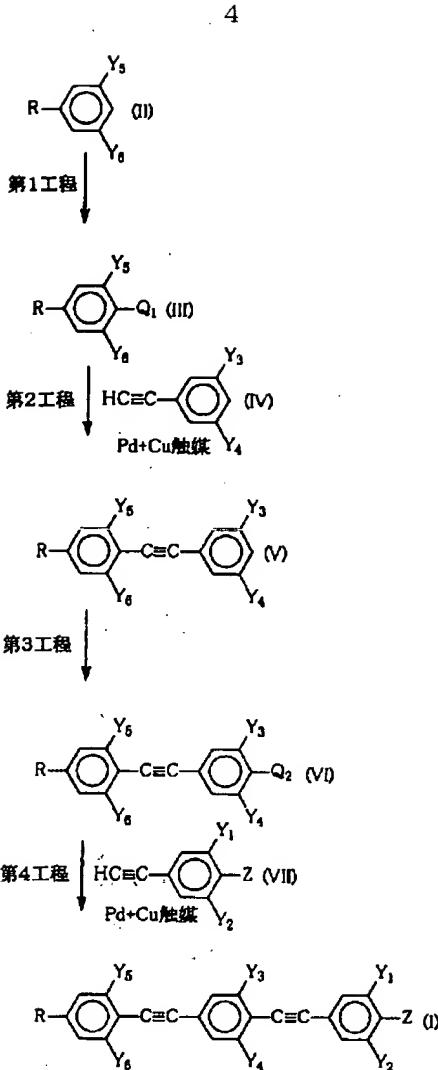
10

20

30

40

50



【0018】(上記一般式(I)から(VII)の各式中で、R、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>、Y<sub>5</sub>、Y<sub>6</sub>及びZは一般式(I)におけると同じ意味を表し、Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>は臭素又はヨウ素原子を表す。)

第1工程：一般式(II)の化合物を直接臭素又はヨウ素化する、もしくは、Y<sub>5</sub>、Y<sub>6</sub>がともにフッ素原子のときは、n-ブチルリチウム等のリチオ化剤でリチオ化したのちに臭素又はヨウ素と反応させることにより一般式(III)の化合物を製造する。

第2工程：一般式(III)と一般式(IV)の化合物をパラジウム触媒と銅触媒の存在下で反応させることにより一般式(V)の化合物を製造する。

第3工程：一般式(V)の化合物を直接あるいは3重結合を保護した後に臭素又はヨウ素化する、もしくは、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>がともにフッ素原子のときは、n-ブチルリチウム等のリチオ化剤でリチオ化したのちに臭素又はヨウ素と反応させることにより一般式(VI)の化合物を製造する。あるいは第2工程において、一般式(IV)の化

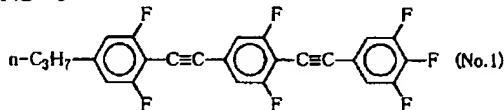
合物に換えて4位がアミノ基等で置換された化合物を用い、次いでその置換基を臭素またはヨウ素に変換してもよい。

第4工程：一般式(VI)と一般式(VII)の化合物をパラジウム触媒と銅触媒の存在下で反応させることにより本発明の一般式(I)の化合物を製造する。

【0019】斯くして製造された、一般式(I)で表される代表的な化合物を示す。

【0020】

【化5】



【0021】融点：170.5℃

この本発明の一般式(I)で表される(No.1)の化合物5重量%及び現在汎用されているホスト液晶(A)

【0022】

【化6】

$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$	20重量%
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$	16重量%
$n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$	16重量%
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_2\text{H}_5$	8重量%
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-O-}n\text{-C}_4\text{H}_9$	8重量%
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$	8重量%
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_2\text{H}_5$	8重量%
$n\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$	8重量%
$n\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_2\text{H}_5$	8重量%

【0023】(式中、シクロヘキサン環はトランス配置である。)

9.5重量%からなる液晶組成物(A-1)を調製したところ、この組成物の $\Delta n$ は0.097であり、 $\Delta \epsilon$ は7.0であり、しきい値電圧は1.50Vであった。ホスト液晶(A)の $\Delta n$ は0.092であり、 $\Delta \epsilon$ は6.7であり、しきい値電圧は1.60Vなので、わずかの添加にもかかわらず、 $\Delta n$ 及び $\Delta \epsilon$ を大きく増加させ、しきい値電圧を0.1Vも低下させることができた。

【0024】比較のために、先に示した式(a)の化合

物5重量%及びホスト液晶(A)9.5重量%からなる比較組成物(A-a)を調製した。同様に測定したところ、 $\Delta n$ は0.097と(A-1)と同程度であったが、 $\Delta \epsilon$ は6.8までしか上昇せず、しきい値電圧は1.55Vでありホスト液晶(A)と比較して0.05Vしか低下しなかった。

【0025】以上から本発明に係る一般式(I)で表される化合物は、ホスト液晶に少量の添加で効果的に $\Delta n$ 及び $\Delta \epsilon$ を大きくし、さらには、しきい値電圧を低下させることが可能であり、その効果は従来の化合物よりも優れていることが容易に理解することができる。

【0026】本発明はこのように、一般式(I)で表される化合物を含有する液晶組成物をも提供するものである。さて、このように一般式(I)で表される化合物と混合することにより、液晶組成物として使用することのできるネマチック液晶化合物の好ましい代表例としては、例えば、4-置換安息香酸-4-置換フェニル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸-4-置換フェニル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸-4-置換ビフェニル、4-(4-置換シクルヘキサンカルボニルオキシ)安息香酸-4-置換フェニル、4-(4-置換シクロヘキシル)安息香酸-4-置換フェニル、4-(4-置換シクロヘキシル)安息香酸-4-置換シクロヘキシル、4,4-置換ビフェニル、1-(4-置換フェニル)-4-置換シクロヘキサン、4,4-置換ターフェニル、1-(4-置換ビフェニル)-4-置換シクロヘキサン、1-(4-置換シクロヘキシル)-4-(4-置換フェニル)シクロヘキサン、2-(4-置換フェニル)-5-置換ピリミジン、2-(4-置換ビフェニル)-5-置換ピリミジン、1-(4-置換シクロヘキシル)-2-(4-置換シクロヘキシル)エタン、1-[4-(4-置換シクロヘキシル)-2-(4-置換フェニル)シクロヘキシル]-2-(4-置換フェニル)エタン、1-[4-(4-置換シクロヘキシル)-2-(4-置換フェニル)エチル]エチル及び上記の化合物でベンゼン環が側方フッ素置換された化合物等を挙げができる。

【0027】

【実施例】以下に本発明の実施例を示し、本発明を更に説明する。しかし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1) 4-(4-プロピル-2,6-ジフルオロフェニル)エチニル-1-(3,4,5-トリフルオロフェニル)エチニル-2,6-ジフルオロベンゼン((No.1)の化合物)

(一般式(I)において、Rがプロピル基、Z、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>、Y<sub>5</sub>及びY<sub>6</sub>がフッ素原子の化合物)の合成

(1) 4-プロピル-2,6-ジフルオロ-1-ヨードベンゼンの合成

【0028】

【化7】



9

11

4-(4-プロピル-2,6-ジフルオロフェニル)エチニル-1-(3,5-ジフルオロ-4-プロピルフェニル)エチニル-2-フルオロベンゼン  
 4-(4-プロピル-2,6-ジフルオロフェニル)エチニル-1-(3,5-ジフルオロ-4-ブチルフェニル)エチニル-2-フルオロベンゼン  
 4-(4-プロピル-2,6-ジフルオロフェニル)エチニル-1-(3,5-ジフルオロ-4-ペンチルフェニル)エチニル-2-フルオロベンゼン  
 4-(4-プロピル-2,6-ジフルオロフェニル)エチニル-1-(3,5-ジフルオロ-4-メトキシフェニル)エチニル-2-フルオロベンゼン  
 10 4-(4-プロピル-2-フルオロフェニル)エチニル-1-(3,5-ジフルオロ-4-プロポキシフェニル)エチニル-2-フルオロベンゼン  
 4-(4-プロピル-2,6-ジフルオロフェニル)エチニル-1-(3,5-ジフルオロ-4-エトキシフェニル)エチニル-2-フルオロベンゼン  
 4-(4-プロピル-2,6-ジフルオロフェニル)エチニル-1-(3,5-ジフルオロ-4-ブロポキシフェニル)エチニル-2-フルオロベンゼン  
 4-(4-プロピル-2,6-ジフルオロフェニル)エチニル-1-(3,5-ジフルオロ-4-ブトキシフェニル)エチニル-2-フルオロベンゼン  
 20 4-(4-プロピル-2-フルオロフェニル)エチニル-1-(3,4,5-トリフルオロフェニル)エチニルベンゼン  
 4-(4-プロピルフェニル)エチニル-1-(3,4,5-トリフルオロフェニル)エチニル-2-フルオロベンゼン  
 4-(4-プロピル-2,6-ジフルオロフェニル)エチニル-1-(4-フルオロフェニル)エチニル-2-フルオロベンゼン  
 4-(4-プロピル-2,6-ジフルオロフェニル)エチニル-1-(3-フルオロ-4-クロロフェニル)エチニル-2-フルオロベンゼン  
 4-(4-プロピル-2,6-ジフルオロフェニル)エチニル-1-(3-フルオロ-4-トリフォルオトメトキシフェニル)エチニル-2-フルオロベンゼン  
 30 4-(4-プロピル-2,6-ジフルオロフェニル)エチニル-1-(3-フルオロ-4-ジフルオロメトキシフェニル)エチニル-2-フルオロベンゼン  
 4-(4-プロピル-2,6-ジフルオロフェニル)エチニル-1-(3-フルオロ-4-ジフルオロメチルフェニル)エチニル-2-フルオロベンゼン  
 4-(4-プロピル-2,6-ジフルオロフェニル)エチニル-1-(3-フルオロ-4-シアノフェニル)エチニル-2-フルオロベンゼン  
 4-(4-プロピル-2,6-ジフルオロフェニル)エチニル-1-(3-フルオロ-4-メチルフェニル)エチニル-2-フルオロベンゼン  
 40 4-(4-プロピル-2,6-ジフルオロフェニル)エチニル-1-(3-ジフルオロ-4-エチルフェニル)エチニル-2-フルオロベンゼン  
 4-(4-プロピル-2,6-ジフルオロフェニル)エチニル-1-(3-フルオロ-4-プロピルフェニル)エチニル-2-フルオロベンゼン  
 4-(4-プロピル-2,6-ジフルオロフェニル)エチニル-1-(3-フルオロ-4-ブチルフェニル)エチニル-2-フルオロベンゼン  
 4-(4-プロピル-2,6-ジフルオロフェニル)エチニル-1-(3-フルオロ-4-ペンチルフェニル)エチニル-2-フルオロベンゼン  
 50 4-(4-プロピル-2,6-ジフルオロフェニル)エチニル-1-(3-フルオロ-4-ペンチルフェニル)エチニル-2-フルオロベ

12





【0040】5重量%からなる液晶組成物(A-1)を調製し、同様に $\Delta n$ 、 $\Delta \epsilon$ 及びしきい値電圧を測定したところ以下の通りであった。

$\Delta n$  : 0.097

$\Delta \epsilon$  : 7.0

しきい値電圧 : 1.50V

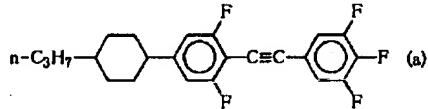
従って、(No.1)の化合物は5重量%といった少ない混合量にもかかわらず、 $\Delta n$ 及び $\Delta \epsilon$ を大きくし、しかもしきい値電圧を大きく低下させていることがわかる。

(比較例)

式(a)

【0041】

【化13】



【0042】の化合物5重量%及びホスト液晶(A)9.5重量%からなる比較液晶組成物(A-a)を調製し、同様に測定した $\Delta n$ 、 $\Delta \epsilon$ 、しきい値電圧は以下の通り

であった。

【0043】

$\Delta n$  : 0.097

$\Delta \epsilon$  : 6.8

しきい値電圧 : 1.55V

従って、 $\Delta n$ については式(a)の化合物は、本発明の一般式(I)で表される(No.1)の化合物と同様の効果を有するが、(No.1)の化合物のほうが、 $\Delta \epsilon$ を大きくし、よりしきい値電圧を低減させる効果を有していることが理解できる。

【0044】

【発明の効果】本発明により提供される化合物は、実施例にも示したように工業的にも容易に製造することができる。この得られた $\Delta \epsilon$ の極めて大きい化合物は、少量の添加にもかかわらず組成物の $\Delta n$ を大きくすることができ、且つ従来用いられている液晶性化合物と比較してもしきい値電圧の低減効果に優れるため、それを含有する液晶組成物は、特に高速応答と低電圧駆動を必要とする実用的液晶表示用材料としてきわめて有用である。